

P. ENT COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 August 2000 (11.08.00)	
International application No. PCT/EP99/09912	Applicant's or agent's file reference STA154-WO
International filing date (day/month/year) 14 December 1999 (14.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
Applicant STOLLER, Viktor et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

 in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

29 June 2000 (29.06.00)

 in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer F. Baechler
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Nickel-Mischhydroxid, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Nickel-Mischhydroxid mit Ni als Hauptelement und mit einer aufgeweiteten Schichtstruktur, ein Verfahren zu dessen Herstellung durch Kopräzipitation der Hydroxide in alkalischem Medium sowie dessen Verwendung als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien.

10 β -Nickel(II)-hydroxid wird in alkalischen Akkumulatoren als positive Elektrodenmasse verwendet. Veränderungen bestimmter elektrochemischer Eigenschaften können durch den Einbau von Fremdionen erzielt werden.

Der Einbau dreiwertiger Ionen in die Nickelhydroxidmatrix in molaren Anteilen
15 > 20 Mol-% führt zu einer neuen Struktur. Die so veränderten Materialien haben die Struktur des Hydrotalcit und zeichnen sich gegenüber β -Ni(OH)₂ durch eine aufgeweitete Schichtstruktur aus, in deren Zwischenschichten Wasser und verschiedene Anionen vorliegen. Die Schichtaufweitung allein hat grundsätzlichen Einfluß auf die Elektrochemie, in diesem Fall auf die Potentiallage und elektrochemische Nutzbarkeit der Nickelionen. Das jeweils verwendete dreiwertige Kation übt zusätzlichen
20 Einfluß auf das elektrochemische Verhalten der Materialien aus.

So sind einfach substituierte Varianten, die als Substituenten Fe, Mn, Co und Al enthalten, aus der Literatur bekannt. Die meisten weisen eine verbesserte Nutzung der
25 Nickelionen bei jedoch nicht sehr ausgeprägter Stabilität auf. Andere hingegen haben zwar eine gute Zyklenstabilität, jedoch liegt die Nickelnutzung niedriger.

Auch die Substitution mit einer Kombination zweier verschiedener Kationen findet sich in der Literatur. So beschreibt die EP 0 793 285 A1 Nickelhydroxid-Materialien,
30 die beispielsweise die Elemente Co oder Mn in Kombination mit Elementen wie z.B. Fe, Al, La und anderen enthalten. Co und Mn werden bei der Herstellung der Mate-

rialien in zweiwertiger Form eingesetzt, wobei im weiteren Verlauf der Herstellung keine Oxidationsmittel verwendet werden. Bei der Herstellung durch elektrochemische (kathodische) Abscheidung findet die Ausfällung durch begleitende Wasserstoffentwicklung sogar in reduktiver Umgebung statt. Im fertigen Aktivmaterial liegt
5 daher Co in zweiwertiger Form vor, zusammen mit dreiwertigen Kationen wie Fe, Al, La u.a.. Die Materialien werden zwar im Hinblick auf ihre Potentiallage beim Entladeprozeß und die Ladungsaufnahme bei höheren Temperaturen untersucht und beurteilt. Angaben zur Zyklenstabilität und tatsächlichen elektrochemischen Nutzbarkeit in Form von absoluten Werten fehlen vollständig. Es sind lediglich relative
10 Kapazitäten angegeben.

In der EP 0 712 174 A2 sind Nickelhydroxide beschrieben, in denen im Unterschied zu EP 0 793 285 A1 an Stelle zweiwertiger dreiwertige Mn-Ionen als Substituenten, in Kombination mit anderen dreiwertigen Elementen wie Al, Fe und Co, eingesetzt
15 werden. Im Produkt liegt Mn in dreiwertiger Form zusammen mit Al, Fe oder Co vor, wobei möglicherweise Mn auch gleichzeitig in mehreren Oxidationsstufen nebeneinander ("gemischtvalent") im Festkörper vorhanden sein kann. Diese Mn-haltigen Materialien zeigen ausgeprägte Zyklenstabilität, die Nickelausnutzung liegt jedoch nur wenig über der herkömmlicher Nickelhydroxide. Praktisch verwertbare
20 Hinweise, daß der Einsatz anderer gemischtvalenter Systeme als Mn zu einer Verbesserung von Kapazität und Nickelausnutzung führen kann, sind diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Nickel-Mischhydroxid
25 zur Verfügung zu stellen, das bei guter Zyklenstabilität eine deutliche Verbesserung in der elektrochemischen Ausnutzung der Nickelionen und der massenbezogenen Kapazität zeigt. Ferner soll ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines solchen Nickel-Mischhydroxids angegeben werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Nickel-Mischhydroxid gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxids sind in den Unteransprüchen 2 bis 6 angegeben.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Nickel-Mischhydroxid mit Ni als Hauptelement und mit einer Schichtstruktur, umfassend

a) mindestens ein Element M_a aus der Gruppe Fe, Cr, Co, Ti, Zr und Cu, das in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, die sich hinsichtlich der Anzahl der
10 Außenelektronen um ein Elektron unterscheiden, vorliegt;

b) mindestens ein in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_b aus der Gruppe B, Al, Ga, In und Se (Seltenerdmetalle, vorzugsweise Sc, Y oder La);
15

c) wahlweise mindestens ein in der 2-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_c aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba und Zn;

d) neben dem Hydroxid, mindestens ein zusätzliches Anion aus der Gruppe Halogenide (vorzugsweise Fluorid oder Chlorid), Carbonat, Sulfat, Acetat, Oxalat, Borat und Phosphat in einer mindestens zur Wahrung der
20 Elektroneutralität des Mischhydroxids ausreichenden Menge; und

e) Hydratationswasser in einer die jeweilige Struktur des Mischhydroxids stabilisierenden Menge.
25

Überraschenderweise hat sich gemäß der Erfindung gezeigt, daß gerade dann besonders zyklenstabile Nickel-Mischhydroxide mit deutlich gesteigerter Nickelausnutzung erhalten werden, wenn außer Nickel noch mindestens zwei weitere Kationen in der Nickelhydroxidmatrix vorhanden sind, von denen das eine (M_a) aus der Gruppe
30 Fe, Cr, Co, Ti, Zr und Cu gewählt ist, wobei dieses in zwei unterschiedlichen Oxida-

tionsstufen, die sich hinsichtlich der Anzahl der Außenelektronen um ein Elektron unterscheiden, das heißt in definiert gemischtvalenter Form, vorliegt, und das andere (M_b) aus der Gruppe B, Al, Ga, In und SE (Seltenerdmetalle) in der fixen 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegt.

5

In Halbzellentests zeigt ein solches Material sehr gute Zyklenstabilität, wobei eine maximale elektronische Ausnutzung von 1,5 Elektronen pro Nickelion erreicht wird.

10

In Vollzellentests zeigt dieses Material bei einer Messung über 100 Zyklen eine Ausnutzung von konstant 1,5 Elektronen pro Nickelion, was einer spezifischen Kapazität von mehr als 260 mAh/g entspricht.

15

Die erfindungsgemäßen Nickelhydroxidmaterialien übertreffen solche, in denen die beiden Zusatzkationen (Ni-Substituenten), wie in EP 0 793 285 A1 beschrieben, in jeweils einheitlicher Oxidationsstufe vorliegen, wie ein elektrochemischer Vergleich im nachfolgenden Beispielteil zeigt. Sie übertreffen auch solche Nickelhydroxidmaterialien, bei denen gemäß der EP 0 712 174 A2 ein Zusatzkation beispielsweise 3-wertiges Al oder Co und das andere Zusatzkation Mn ist, das gleichzeitig in unterschiedlichen Oxidationsstufen nebeneinander vorliegen kann.

20

Die erfindungsgemäßen Nickelhydroxidmaterialien können in für den Einsatz in Sekundärbatterien günstigen Dichten hergestellt werden, die denen von β -Nickelhydroxiden regulärer Morphologie entsprechen.

25

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, daß mehrere Effekte für diese Verbesserungen verantwortlich gemacht werden können:

30

1. Es wird angenommen, daß beim Vorliegen der verschiedenen Ni-Substituenten $M_b(III)$, $M_a(III)$ und $M_a(II)$ in dem Material Gitterstörungen entstehen. Liegt beispielsweise das Element M_a in den Oxidationsstufen (III)/(II) vor, läßt sich über das $M_a(III)/M_a(II)$ -Verhältnis der Anteil der dreiwertigen

Kationen und damit die Ladung der Hauptschicht steuern. Mit dieser hängen Anionen- und Wassergehalt der Struktur zusammen. Bei Hydrotalcitverbindungen sind die Anionen in der Zwischenschicht rein elektrostatisch gebunden. Liegt, wie im erfindungsgemäßen Material, ein Substituent aber zu einem definierten Anteil auch in zweiwertiger Form vor, so ist vorstellbar, daß in diesen Domänen die Anionen (beim Vorliegen der α -Struktur) wie in basischen Salzen gebunden, d.h. direkt mit der Hauptschicht verknüpft sein können. Hierdurch werden anisotrope Gitterstörungen induziert (u.a. Schichtverschiebungen), die sich positiv auf die Aktivität des Materials auswirken können. Auch bei elektrochemischer Belastung bleiben Gitterfehler der Ausgangsstruktur und damit die Aktivität der Masse über längere Zeit erhalten.

2. Möglich ist auch, daß z.B. Co(II)-Ionen, die sich in den Randbereichen befinden, bei Anwendung des Materials als Elektrodenmasse in der Elektrode über einen Lösungs-Rekristallisationsprozeß eine Art Cobaltbeschichtung auf der Partikeloberfläche ausbilden könnten, was, neben den oben genannten Überlegungen, die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften über eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit erklären kann.

Bevorzugt beträgt der Anteil des Ni in dem erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxid 60 bis 92 Mol-%, weiter bevorzugt 65 bis 85 Mol-% und insbesondere bevorzugt 75 bis 80 Mol-%. In anderen Worten beträgt der Gesamtanteil der Elemente M_a , M_b und M_c bevorzugt 40 bis 8 Mol-%, weiter bevorzugt 35 bis 15 Mol-% und insbesondere bevorzugt 25 bis 20 Mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Ni, M_a , M_b und M_c .

Der Anteil des gemischtvalent vorliegenden Metalls M_a beträgt bevorzugt 10 bis 40 Mol-%, weiter bevorzugt 20 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .

Der Anteil des wahlweise eingesetzten Dotierungselements M_c beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c ; jedoch maximal 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente Ni, M_a , M_b und M_c .

5

Besonders bevorzugt beträgt der Anteil der dreiwertigen Elemente M_b mehr als 60 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .

10

Der Oxidationsgrad α des gemischtvalent vorliegenden Elements M_a , definiert gemäß der folgenden Formel (I), liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,99, weiter vorzugsweise 0,1 bis 0,9, am meisten bevorzugt 0,25 bis 0,75.

$$\alpha = \frac{M_a^{+(x+1)}}{M_a^{+(x+1)} + M_a^{+x}} \quad (I),$$

15

worin $M_a^{+(x+1)}$ die Molmenge des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe, M_a^{+x} die Molmenge des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe und x eine Zahl zwischen 1 und 3 bedeuten.

20

Die erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxide werden geeigneterweise in Pulverform vorgesehen, wobei die durchschnittliche Teilchengröße der Pulver vorzugsweise 0,5 bis 1000 μm , besonders bevorzugt 2 bis 100 μm beträgt, insbesondere bevorzugt mehr als 3 μm , weiter bevorzugt 3-15 μm .

25

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Nickel-Mischhydroxide, umfassend das Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischhydroxide erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von wasserlöslichen Salzen des Ni und der Elemente M_a , M_b und wahlweise M_c in einem basischen, wäßrigen Medium zur Kopräzipitation hydroxidischer Reaktionsprodukte unter Bildung einer homogenen Suspension dieser Reaktionsprodukte, wobei entwe-

der wasserlösliche Salze des Elements M_a in unterschiedlichen Oxidationsstufen eingesetzt werden oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Oxidation bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elements M_a durchgeführt wird oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Reduktion bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elements M_a durchgeführt wird, Abtrennen von der Mutterluage, Waschen und Trocknen der Reaktionsprodukte.

10

Die erfindungsgemäßen Mischhydroxide können sowohl in sphärischer als auch regulärer (nicht-sphärischer) Morphologie hergestellt werden, wobei im erstgenannten Fall die Umsetzung vorteilhafterweise in Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumsalzen durchgeführt wird.

15

Die Umsetzung muß unter basischen Bedingungen, vorzugsweise bei einem pH im Bereich von 8 bis 13, durchgeführt werden.

20

Im Falle der Durchführung einer partiellen Oxidation des Elements M_a können für derartige Anwendungen bekannte Oxidationsmittel eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Sauerstoff, H_2O_2 , Hypochlorit oder Peroxodisulfate verwendet werden. Vorteilhafterweise kann die partielle Oxidation durch einen gesteuerten Eintrag von Sauerstoff in die sich bildende Suspension durchgeführt werden. Allgemein ist für die partielle Oxidation ein unterstöchiometrischer Einsatz von Oxidationsmitteln sinnvoll. Das erwünschte Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elementes M_a kann durch eine Variation des Sauerstoffangebots (beispielsweise durch Zumischung von Reinsauerstoff zur Beeinflussung des Sauerstoffpartialdrucks), der Reaktionstemperatur und/oder des pH-Wertes gesteuert werden.

30

Im Falle von beispielsweise Co gelingt eine partielle Oxidation in vorteilhafter Weise durch gezielten Einsatz von Luftsauerstoff.

5 Im Falle von beispielsweise Fe können wasserlösliche Salze beider Oxidationsstufen bereits nebeneinander eingesetzt werden.

Im Falle der Durchführung einer partiellen Reduktion des Elements M_a können für derartige Anwendungen bekannte Reduktionsmittel eingesetzt werden.

10 Bei Anwendung einer diskontinuierlichen Verfahrensführung (Batchprozeß) ist es zweckmäßig, nach beendeter Kopräzipitation eine Alterung über mehrere Stunden, beispielsweise 15 bis 20 Stunden, durchzuführen, bevor die weitere Aufarbeitung erfolgt.

15 Bei kontinuierlicher Verfahrensführung wird geeigneterweise die Verweilzeit so eingestellt, daß der erwünschte, gemischtvalente Zustand des Elements M_a erreicht wird. Mittlere Verweilzeiten von mehreren Stunden, beispielsweise 5 Stunden, haben sich hierbei als zweckmäßig erwiesen.

20 Nach einem weiter bevorzugten Verfahren werden die erfindungsgemäßen Misch-Nickelhydroxide durch anodische Oxidation mindestens eines der Metall-Elemente hergestellt, insbesondere bevorzugt mindestens der Nickelkomponente. Hierzu wird die wäßrige Fällungssuspension kontinuierlich zwischen einer Elektrolysezelle mit Nickelanode und einem außerhalb der Zelle angeordneten Thermostaten umgepumpt.

25 Im Kreislauf außerhalb der Elektrolysezelle werden die weiteren Metallkomponenten in Form ihrer wasserlöslichen Salze sowie Alkalihydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid, zur pH-Wert-Einstellung in die Fällungssuspension gegeben. Ferner wird in den Umpumpkreislauf das Oxidationsmittel, vorzugsweise Luftsauerstoff, zur Einstellung des Oxidationsgrades des M_a -Elementes eingeleitet. Mittels eines Überlaufs
30 wird kontinuierlich oder periodisch Fällungssuspension ausgeschleust, Fällungsprodukt abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen.

Die zur Gewährleistung der Elektroneutralität in das Fällungsprodukt eingebauten Anionen können anschließend durch Behandlung des Fällungsproduktes in einer Alkalicarbonat- oder Alkalihydrogencarbonatlösung, bevorzugt Na_2CO_3 -Lösung, gegen die bevorzugten CO_3 -Anionen ausgetauscht werden.

Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Nickel-Mischhydroxid ist schematisch in Fig. 6 dargestellt:

Figur 6 zeigt eine Elektrolysezelle 1, die zwei Kathoden 2 und eine Anode 3 enthält. Die Elektrolysesole wird im Boden der Zelle 1 über die Pumpe 4, den Wärmeaustauscher 5 sowie die pH-Sonde 6 umgepumpt. In den Umpumpkreislauf wird, wie durch Pfeil 7 angedeutet, in Abhängigkeit von der pH-Messung 6 Alkalihydroxid bzw. Salzsäure zudosiert. Aus dem Umpumpkreislauf wird mittels Pumpe 9 Nickelhydroxid-Suspension ausgeschleust und der Feststoffabtrennvorrichtung 10 zugeführt. Der Feststoff wird, wie durch Pfeil 12 angedeutet, ausgeschleust. Die von Feststoff befreite Sole kann über die Elektrolytaufarbeitung 16 gegebenenfalls unter Wasserzugabe 15 mittels Pumpe 11 in den Umpumpkreislauf zurückgeführt werden. Ferner ist, wie durch Pfeil 17 angedeutet, eine Einleitmöglichkeit für das Oxidationsmittel vorgesehen. Durch die Einleitung 8 werden ferner Dotiersalzlösungen in den Umpumpkreislauf eingeleitet. Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die Abtrennvorrichtung 10 in Form einer Siebzentrifuge ausgebildet, die so gefahren wird, daß feinteilige Nickelhydroxid-Teilchen mit dem Filtrat über Pumpe 11 in den Umpumpkreislauf zurückgeführt werden. Während der Elektrolyse erzeugtes Wasserstoffgas wird oberhalb des Füllvolumens der Zelle, wie durch Pfeil 13 angedeutet, abgezogen.

In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 das Zyklenverhalten der in den Beispielen erhaltenen Probe A und der Vergleichsproben E, F, N und V im Halbzellentest;

5

Fig. 2 die Ladekurve der Probe A im 10. Zyklus;

Fig. 3 die Entladekurve der Probe A um 10. Zyklus; und

10

Fig. 4 das Röntgenbeugungsspektrum der Probe A.

Das erfindungsgemäße Nickel-Mischhydroxid wird vorzugsweise als Bestandteil von Kathodenmassen in alkalischen Batterien, wie in Ni/Cd- oder Ni/MH-Batterien, zusammen mit dem Fachmann bekannten Aktivatoren und Hilfsstoffen eingesetzt.

15

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

A) Herstellung verschiedener Nickel-Mischhydroxide**Beispiel 1**

5 Probe A: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot m \text{CO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

0,1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,025 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0083 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml H_2O gelöst und unter starkem Rühren (Rührgeschwindigkeit 400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage aus 0,02 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ in 500 ml Wasser (pH = 12,5; 75°C) über
10 einen Zeitraum von 2 h zudosiert. Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 18 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen. Anschließend wird das Produktgemisch auf 750 ml
15 verdünnt und sprühgetrocknet.

Beispiel 2

20 Probe B: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot m \text{CO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

10 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,25 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ und 0,83 mol $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden in 91 H_2O gelöst. Die Lösung wird mit H_2SO_4 auf pH = 1 eingestellt, auf 75°C erwärmt und unter starkem Rühren (400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage aus 15,58 mol $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$ in
25 25 l Wasser (pH = 12,5; 65 - 70°C) dosiert (t = 70 min). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 2 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 16 h wird die Suspension über eine Membranfilterpresse abfiltriert und abgepreßt, anschließend bei 50°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das gemahlene Zwischenprodukt wird auf einer Filternutsche
30 portionsweise mit Wasser, Natronlauge vom pH = 12,5 und wiederum Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 3

Probe C

5

Zusammensetzung wie Probe B, jedoch kontinuierlicher Prozeß

Ansatzgröße: 180 mol (incl. 6 τ Vorlauf)

Reaktorvolumen: 28 l

10 Mittlere Verweilzeit: 5 h

Volumenstrom: 5,2 l/h

Stoffstrom: 2 mol/h bezogen auf Ni²⁺

pH: 12,5

Temperatur: 75°C

15 Ausgleichslauge: NaOH, 7 mol/l

Carbonatstrom: 1,321 mol/h

Die gesammelte Reaktionssuspension wird nach einer Alterungszeit von ca. 18 h (unter Rühren) über eine Membranfilterpresse abfiltriert, abgepreßt und anschließend bei 50°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das (gemahlene) Zwischenprodukt wird in Wasser resuspendiert und erneut über eine Membranfilterpresse abfiltriert und gewaschen. Das gewaschene Produkt wird bei 50°C im Umlufttrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

25 Die Analysenergebnisse der gemäß den obigen Beispielen hergestellten Proben A bis C sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Analytik der Proben A - C

Beispiel	Ni (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Co(II) (Gew.-%)	Co(III) (Gew.-%)	CO ₃ (Gew.-%)	SO ₄ (ppm)	NO ₃ (ppm)	TV* 105°C/2h (Gew.-%)
Probe A	38,80	3,4	4,8	1,5	10,5	-	<2000	5,2
Probe B	39,55	4,62	3,31	1,4	9,1	6350	<4	4,94
Probe C	40,09	4,7	3,55	1,6	8,4	6800		2,20

Beispiel 4

5

Probe D: (3,32:1 Ni/Mg:Dop., 3:1 Al:Co) Ni_{0,69}Mg_{0,074}Al_{0,174}Co_{0,058}(OH)₂ *m CO₃*n H₂O

10

0,1 mol Ni(NO₃)₂*6 H₂O werden mit 0,0107 mol Mg(NO₃)₂*6 H₂O und 0,025 mol Al(NO₃)₃*9 H₂O + 0,0083 mol Co(NO₃)₂*6 H₂O in 100 ml H₂O gelöst und unter starkem Rühren (400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage (75°C) aus 0,02 mol K₂CO₃ + KOH in 150 ml Wasser (pH = 12,5) zudosiert (t = 10 min). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 15 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

15

Vergleichsbeispiel 1

20

Vergleichsprobe E: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) Ni_{0,75}Al_{0,188}Co_{0,063}(OH)₂ *m CO₃*n H₂O

25

0,1 mol Ni(SO₄)*7 H₂O, 0,0125 mol Al₂(SO₄)₃*6 H₂O und 0,0083 mol Co(SO₄)*7 H₂O werden in 100 ml H₂O gelöst (N₂-Begasung) unter starkem Rühren (400 U/min) in eine Vorlage (75°C, unter N₂ Atmosphäre) aus 0,245 mol Na₂CO₃ und NaOH in 200 ml Wasser (pH = 12,5) zudosiert. Während der Fällung und

Nachreaktionszeit (ca. 2,5 h) werden pH-Wert und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 18h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen, anschließend bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5

Cobalt liegt in zweiwertiger Form neben Al(III) vor, wie es einem Material nach dem Stand der Technik gemäß EP 793 285 entspricht.

Vergleichsbeispiel 2

10

Vergleichsprobe F: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot 0,188 \text{NO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

15

0,1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,025 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0083 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,15 mol Hexamethylentetramin in 200 ml H_2O gelöst und auf pH = 4 eingestellt. Unter starkem Rühren (400 U/min) wird langsam bis zur Siedetemperatur erhitzt und so lange weiteres Hexamethylentetramin in 0,075 mol Portionen (gelöst in 30 ml Wasser) zugegeben, bis eine Probe der überstehenden Lösung keine Fällung mehr mit Hexamethylentetramin zeigt. Nach einer Alterungszeit von etwa 96 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert, mit Wasser pH neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 10,4 g (69,5 %).

20

Die Präparation erfolgte durch den Einsatz von Hexamethylentetramin unter reduzierenden Bedingungen. Reduzierende Bedingungen liegen auch bei dem kathodischen Abscheidungsprozeß, der bei Materialien nach dem Stand der Technik gemäß EP 793 285 angewendet wird, vor.

25

Beispiel 5

Probe G: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot m \text{SO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

5 0,1 mol $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,0125 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0083 mol $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O gelöst und unter starkem Rühren (400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage (75°C) aus NaOH in 150 ml Wasser (pH = 12,5) zudosiert (t = 10 min). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 15 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach
10 einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 17 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Herstellung erfolgte carbonatfrei und führt so zum Einbau von Sulfat- anstelle
15 von Carbonationen in die Zwischenschicht. Eine nachträgliche partielle Carbonatisierung durch Luftzutritt (CO_2) wurde zugelassen.

Beispiel 6

20 Probe H: (2:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{0,248}\text{Co}_{0,0825}(\text{OH})_2 \cdot m \text{CO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

0,1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,0375 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0125 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O gelöst und unter starkem Rühren (400 U/min) in eine Vorlage (75°C) aus 0,02 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$ in 150 ml Wasser (pH = 12,5)
25 getropft (t = 3 h). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 4 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 15 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen, wobei die Suspension nie vollständig trockenfiltriert werden sollte. Anschließend wird das Produktgemisch bei 50°C/200 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
30

Beispiel 7

Probe I: (11:1 Ni:Dop., 2:1 Al:Co; (Überstruktur:33:2:1))

5 0,165 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,01 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,005 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 400 ml H_2O gelöst. Unter starkem Rühren (400 U/min) und Einleitung von Luftsauerstoff über eine Fritte wird die Lösung in eine Vorlage aus 0,04 mol $\text{Na}_2\text{NO}_3 + \text{NaOH}$ in 1000 ml H_2O (pH = 12,5; 75°C) dosiert (t = 3 h). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (unter Rühren) von ca. 18 h wird die
10 Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen, das Produktgemisch anschließend auf 1500 ml verdünnt und dann sprühgetrocknet.

Beispiel 8

15 Probe J: (3:1 Ni:Dop., 2:1 Al:Co; (Überstruktur:9:2:1))

0,09 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,02 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,01 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 200 ml H_2O gelöst und unter Einleiten von Sauerstoff-/Luftgemisch in eine Vorlage aus 0,02 mol Na_2CO_3 und NaOH in 500 ml Wasser (pH = 12,5; 75°C) über einen Zeitraum von 2 h eingeleitet. Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach 18 h Alterungszeit (unter Rühren) wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert, pH
20 neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Beispiel 9

25 Probe K (3:1 Ni:Dop., 2:1 Al:Fe)

0,09 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,02 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,0033 mol
30 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0066 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst und unter Rühren in eine Vorlage (35°C) aus 0,02 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ in 500 ml Wasser (pH = 12,5) dosiert

(t = 2 h). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach 18 h Alterungszeit (unter Rühren) wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert, pH neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Alle Schritte werden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Beispiel 10

Probe L: (2,9:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co)

In eine 3 l fassende Versuchselektrolysezelle 1 (gemäß Fig. 6, jedoch ohne Solerückführung, die mit zwei Ni-Kathoden 2 und einer Ni-Anode 3 ausgerüstet ist, wurden bei 8 kontinuierlich 800 ml/h einer Elektrolytlösung der Zusammensetzung 63,5 g/l NaCl, 7,6 g/l CoCl₂ und 23,4 g/l AlCl₃ gepumpt. Die Elektrolyse wurde bei einer Stromdichte von ca. 65 mA/cm² (I = 30 A), einer Temperatur von 20°C (Thermostat 5) mit einer anodischen Ni-Auflösung von ca. 32,8 g/h gefahren. Der pH-Wert wurde während der Elektrolyse durch automatische Zugabe 7 von 2,5-molarer Natronlauge bei 12,0 (pH-Messung 6) gehalten. Die Elektrolytlösung wurde über Pumpe 4 umgepumpt. In den Umpumpkreislauf wurde bei 11 Sauerstoff eingedüst. Die Elektrolyse lief über die gesamte Zeit stabil bei einer Spannung von ca. 3 V. Der Überlauf wurde über Pumpe 9 abgezogen und bei 10 abgenutscht. Der erhaltene Feststoff 12 wurde in einem Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von 60°C getrocknet. Das getrocknete Material wurde mit Hilfe einer Labormühle aufgemahlen (<500 µ) und mit einer 1-molaren Na₂CO₃-Lösung im Verhältnis zu dem trockenen Material 5:1 ca. 2 Stunden bei 70°C unter Rühren in einem Becherglas carbonatisiert. Danach wurde die das Produkt enthaltende Suspension abgenutscht und der resultierende Feststoff auf der Nutsche mit ca. 8 l einer heißen (ca. 65°C) 1 g/l Natronlauge gewaschen. Das Produkt wurde abschließend im Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von 60°C getrocknet. Ausbeute: 80,3 g Nickelhydroxid-Material pro Stunde.

Die chemische Analyse des Produktes ergibt folgende Zusammensetzung:

Ni	40,4	Gew.-%
Al	4,87	Gew.-%
Co ges.	3,52	Gew.-%, (1,7 Gew.-% Co ³⁺)
CO ₃	6,47	Gew.-%
Cl	<50	Ppm
SO ₄	<50	Ppm
Na	325	Ppm.

Die mittlere Teilchengröße (Mastersizer D50) betrug 16 µm, die BET-Oberfläche 3,3 m²/g, die Dichte (He-Pyknometer) 2,51 g/cm³ und die Klopfdichte 1,6 g/cm³.

5

Beispiel 11

Probe M: (4,5:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co)

- 10 Die Elektrolyse wurde analog Beispiel 10 durchgeführt. Die zugeführte Elektrolyt-lösung hatte die Zusammensetzung 57,4 g/l NaCl, 4,56 g/l CoCl₂ und 14,01 g/l AlCl₃. Der pH-Wert wurde bei 12,5 gehalten. Die Spannung betrug 3,2 V; die anodische Ni-Auflösung 29,5 g/h.
- 15 Der Überlauf aus der Elektrolysezelle wurde über 6 Stunden gesammelt, etwa 20 Stunden durch Stehenlassen gealtert und anschließend abgenutscht. Der resultierende Feststoff wurde auf der Nutsche mit ca. 3,8 l einer 1 g/l Natronlauge, danach mit ca. 1,9 l einer 1-molaren Na₂CO₃-Lösung und anschließend wieder mit ca. 3,8 l einer 1 g/l Natronlauge gewaschen. Die Temperatur der Waschlösungen betrug ca. 20°C.
- 20 Das Produkt wurde abschließend in einem Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von ca. 60°C getrocknet. Das getrocknete Material wurde mit Hilfe einer Labormühle aufgemahlen (<500 µ) und abschließend analysiert. Ausbeute: 453 g Nickelhydroxid-Material.

Die chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Ni	43,4	Gew.-%
Al	3,33	Gew.-%
Co ges.	2,42	Gew.-%, (1,12 Gew.-% Co ³⁺)
CO ₃	9,09	Gew.-%
Cl	510	Ppm
SO ₄	<50	Ppm
Na	0,83	ppm.

Die mittlere Teilchengröße (Mastersizer D50) betrug 38 µm, die BET-Oberfläche
 5 <1 m²/g, die physikalische Dichte (He-Pylenometer) 2,45 g/cm³, die Klopfdichte
 1,6 g/cm³ und der Trocknungsverlust (105°C, 2H) 4,75 Gew.-%.

Beispiel 12

10 Probe N: (4:1 Ni:Dop, 3:1 Al:Co)

Es wurde eine Elektrolysezelle mit 400 l Fassungsvermögen eingesetzt. Die Elektro-
 lyse wurde analog Beispiel 10 durchgeführt. Es wurden 55 l/h einer Elektrolytlösung
 der Zusammensetzung 52,7 g/l NaCl, 5,5 g/l CoCl₂ und 17,0 g/l AlCl₃ zugeführt.
 15 Der Elektrolysestrom betrug 2000 A bei einer Anodenstromdichte von 69 mA/cm².
 Die Ni-Auflösung betrug 2187 g/h, der pH-Wert 12,0. Nach einer Vorlaufzeit von ca.
 20 h wurde die ablaufende Suspension 28 Stunden lang gesammelt. Diese 28stündige
 Sammelprobe (1648 l) wurde anschließend abgenutscht und der resultierende Fest-
 stoff in einem Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von 70 bis 80°C getrock-
 net. Das getrocknete Material wurde mit Hilfe einer Kegelmühle aufgemahlen
 (<1000 µm) und mit einer 1-molaren Na₂CO₃-Lösung im Verhältnis zu dem
 trockenen Material 5:1 ca. 2 Stunden bei 70°C unter Rühren in einem 450 l fassenden
 Reaktor carbonatisiert. Danach wurde die Suspension abgenutscht und der
 resultierende Feststoff auf der Nutsche mit ca. 2,5 m³ einer heißen (ca. 65°C) 1 g/l

Natronlauge gewaschen. Das Produkt wurde abschließend im Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von 70 bis 80°C getrocknet.

Die chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Produktes:

5

Ni	44,40	Gew.-%
Al	3,75	Gew.-%
Co ges.	2,82	Gew.-%, (2,0 Gew.-% Co ³⁺)
CO ₃	8,33	Gew.-%
Cl	360	ppm
SO ₄	<50	ppm
Na	270	ppm.

Die mittlere Teilchengröße (Mastersizer D50) betrug 51,8 µm, die BET-Oberfläche 6,35 m²/g, die physikalische Dichte (He-Pyknometer) 2,7 g/cm³ und die Klopfdichte 1,8 g/cm³. Fig. 7 zeigt eine REM-Aufnahme des Pulvers.

10

B) Elektrochemische Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Proben wurde mit fünfstündigem Lade- und Entlade-Strom in 30%iger KOH gegen Hg/HgO bei einem Ladefaktor von 1,5 zyklisiert. Die Elektrodenmasse aus Nickel-Mischhydroxid (Aktivmaterial), 33 % Graphit als Leitzusatz sowie Hydroxypropylmethylzellulose als Binder wurde in Nickelschaum als Substrat einpastiert.

15

20

Figur 1 zeigt das Zyklenverhalten von Proben A und N und den Vergleichsproben E und F gemäß dem Stand der Technik (EP 0 793 285) sowie von Vergleichsprobe V, einem Co(III)-, Mn(III)- und Al(III)-haltigen Nickelhydroxidpulver gemäß EP 0 712 174, im Halbzellentest.

Die Vergleichsproben E und F gemäß EP 0 793 285 enthalten, da als Ausgangsverbindungen zweiwertiges Cobalt z.B. in Kombination mit dreiwertigem Aluminium eingesetzt und weiterhin kein Oxidationsmittel verwendet wird, zweiwertige Cobaltneben dreiwertigen weiteren Zusatzkationen. Der EP 0 793 285 sind keine Angaben
5 über Zyklenverhalten und Kapazitätswerte zu entnehmen, es wurden daher Vergleichsproben angefertigt: Die Proben E und F wurden unter Erhalt der Zweiwertigkeit für Cobalt hergestellt, einmal unter N₂-Atmosphäre (E) und einmal unter reduzierenden Bedingungen (F), und als Stand der Technik der erfindungsgemäßen Probe A gegenübergestellt.

10

Wie Figur 1 zeigt, sind sowohl die Kapazitätswerte als auch das Zyklenverhalten von Proben A und N, in denen Co(III)- neben Co(II)-Ionen vorliegen, den Materialien nach dem Stand der Technik, in denen die Cobaltionen rein zweiwertig vorliegen, deutlich überlegen. Der positive Einfluß der Mischvalenz für Cobalt wird besonders
15 durch Vergleich mit Probe E deutlich, die nicht unter reduzierenden Bedingungen, sondern nur unter Sauerstoffausschluß hergestellt wurde. Hier ist eine leichte Anoxidation der Oberfläche bei der Aufarbeitung vorstellbar, die die Verbesserung gegenüber dem unter reduzierenden Bedingungen hergestellten Material (Probe F) erklären könnte. Auch gegenüber Vergleichsprobe V zeigen Proben A und N
20 deutliche Verbesserungen hinsichtlich Kapazität und Zyklenstabilität.

In den Figuren 2 und 3 ist der Potentialverlauf von Probe A dargestellt, wobei Figur 2 die Ladekurve und Figur 3 die Entladekurve im 10. Zyklus, jeweils gegen Hg/HgO, zeigt.

25

Das Röntgenbeugungsspektrum der Probe A ist in Figur 4 dargestellt. Das Material der Probe A zeigt die Reflexe des Hydrotalcittyps mit einem Schichtabstand von ca. 7,8 Å. Es liegt eine im Gegensatz zum β -Ni(OH)₂ (Brucittyp) aufgeweitete Schichtstruktur vor. Fig. 5 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum der Probe L.

30

Patentansprüche

1. Nickel-Mischhydroxid mit Ni als Hauptelement und mit einer Schichtstruktur, umfassend
- 5
- a) mindestens ein Element M_a aus der Gruppe Fe, Cr, Co, Ti, Zr und Cu, das in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, die sich hinsichtlich der Anzahl der Außenelektronen um ein Elektron unterscheiden, vorliegt;
- 10
- b) mindestens ein in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_b aus der Gruppe B, Al, Ga, In und Se (Seltenerdmetalle, vorzugsweise Sc, Y oder La);
- 15
- c) wahlweise mindestens ein in der 2-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_c aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba und Zn;
- d) neben dem Hydroxid, mindestens ein zusätzliches Anion aus der Gruppe Halogenide (vorzugsweise Fluorid oder Chlorid), Carbonat, Sulfat, Acetat, Oxalat, Borat und Phosphat in einer zur Wahrung der Elektroneutralität des Mischhydroxids ausreichenden Menge; und
- 20
- e) Hydratationswasser in einer die jeweilige Struktur des Mischhydroxids stabilisierenden Menge.
- 25
2. Nickel-Mischhydroxid nach Anspruch 1, wobei der Anteil des Ni 60 bis 92 mol-%, vorzugsweise 65 bis 85 mol-%, weiter vorzugsweise 75 bis 80 mol-%, und der Gesamtanteil der Elemente M_a , M_b und M_c 40 bis 8 mol-%, vorzugsweise 35 bis 15 mol-%, weiter vorzugsweise 25 bis 20 mol-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Ni, M_a , M_b und M_c .
- 30

3. Nickel-Mischhydroxid nach Anspruch 1 und/oder Anspruch 2, wobei der Anteil des Elements M_a 10 bis 40 mol-%, vorzugsweise 20 bis 30 mol-%, beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .
- 5 4. Nickel-Mischhydroxide nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil des Elements M_c 1 bis 30 mol-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .
- 10 5. Nickel-Mischhydroxid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Oxidationsgrad α des Elementes M_a , definiert gemäß der folgenden Formel (I), im Bereich von 0,01 bis 0,99, vorzugsweise 0,1 bis 0,9, weiter vorzugsweise 0,25 bis 0,75, liegt:

$$\alpha = \frac{M_a^{+(x+1)}}{M_a^{+(x+1)} + M_a^{+x}} \quad (I),$$

15

worin $M_a^{+(x+1)}$ die Molmenge des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe und M_a^{+x} die Molmenge des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe bedeuten, und x eine Zahl zwischen 1 und 3 ist.

- 20 6. Nickel-Mischhydroxid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 in Form eines Pulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 bis 100 μm .
- 25 7. Verfahren zur Herstellung der Nickel-Mischhydroxide gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, umfassend das Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischhydroxide erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von wasserlöslichen Salzen des Ni und der Elemente M_a , M_b und wahlweise M_c in einem basischen, wäßrigen Medium zur Kopräzipitation hydroxidischer Reaktionsprodukte unter Bildung einer homogenen Suspension dieser Reaktionsprodukte, wobei entweder wasserlösliche Salze des Elements M_a in

unterschiedlichen Oxidationsstufen eingesetzt werden oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Oxidation bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elements M_a durchgeführt wird oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Reduktion bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elements M_a durchgeführt wird, Abtrennen des Wassers von der Suspension und Trocknen der Reaktionsprodukte.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei mindestens eine der Reaktionskomponenten durch anodische Oxidation des entsprechenden Metalls in das wäßrige Medium eingeführt wird.

15

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Umsetzung bei einem pH im Bereich von 8 bis 13 durchgeführt wird.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die partielle Oxidation durch Verwendung von Sauerstoff, H_2O_2 , Hypochlorit, Peroxodisulfaten oder Percarbonaten als Oxidationsmittel durchgeführt wird.

11. Verwendung der Nickel-Mischhydroxide gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien.

Fig. 1

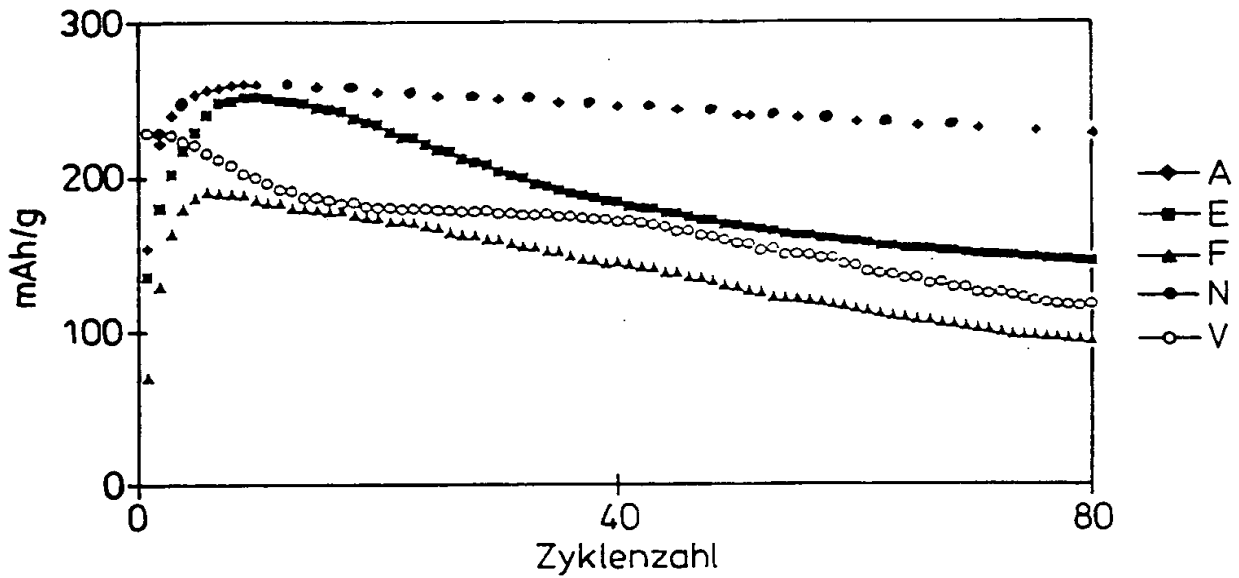


Fig. 2

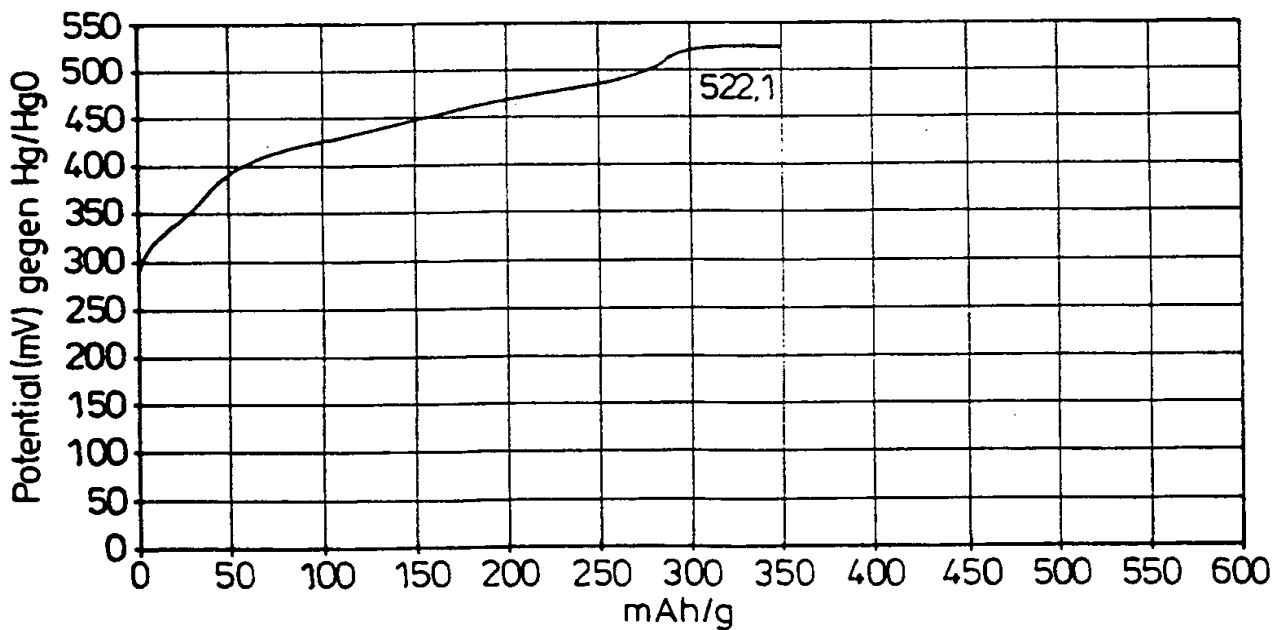




Fig. 3

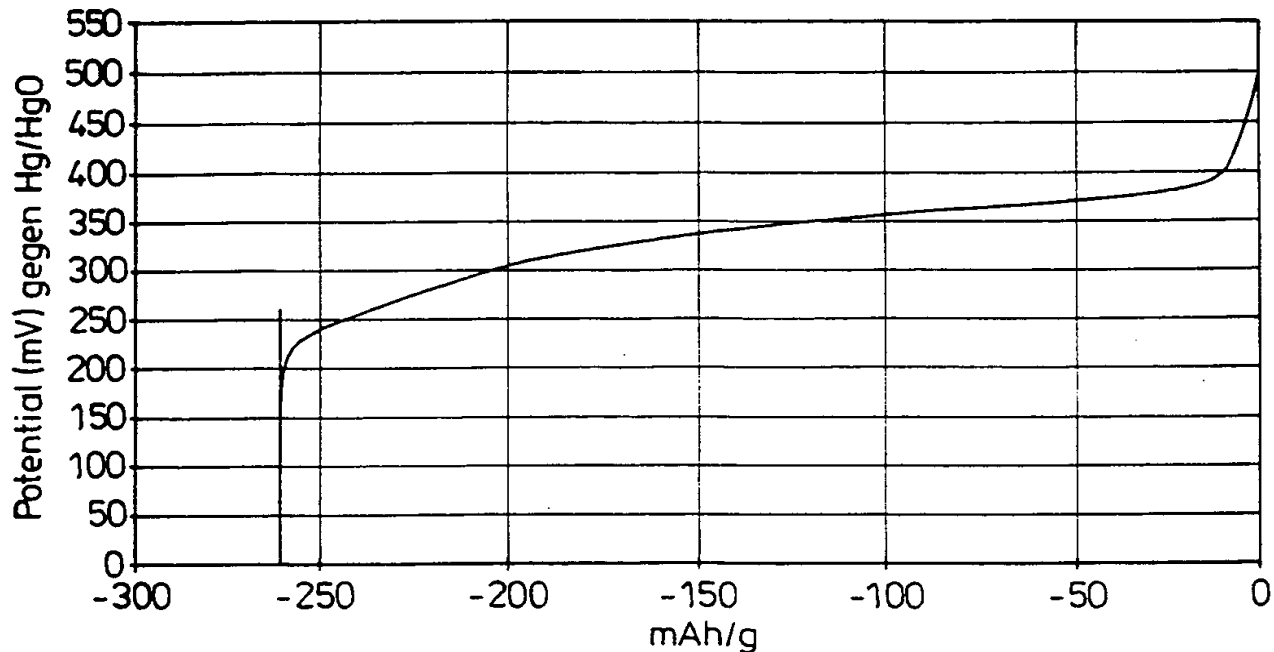
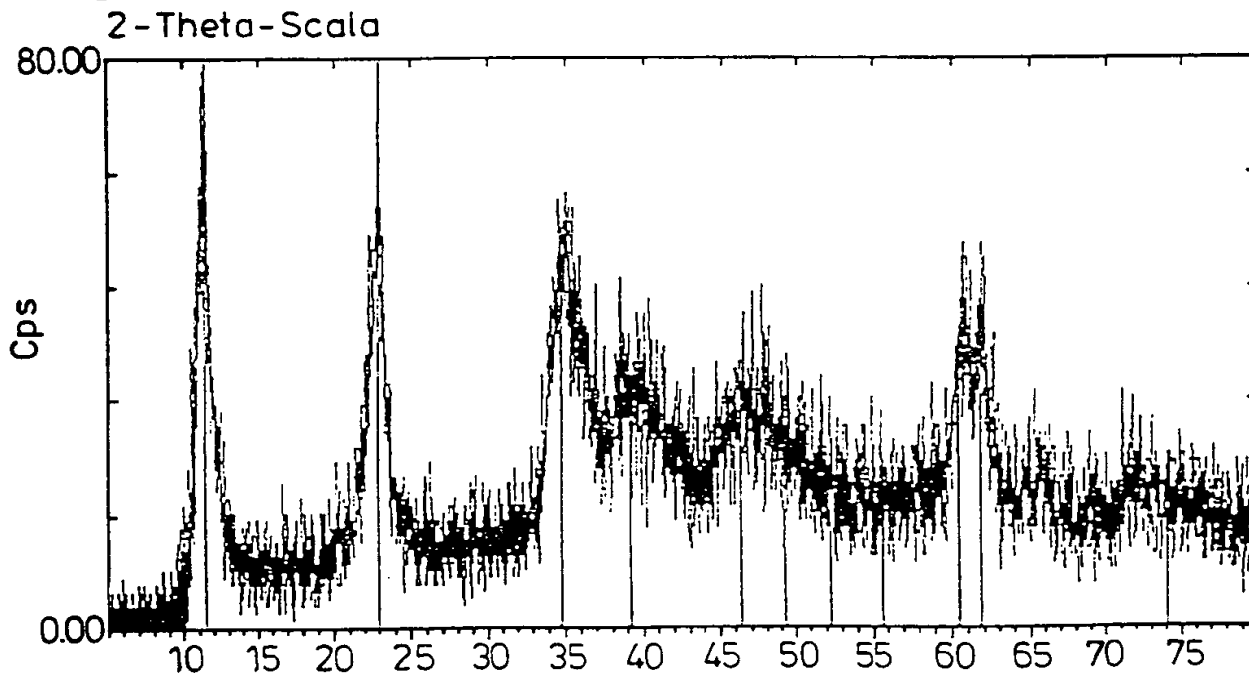
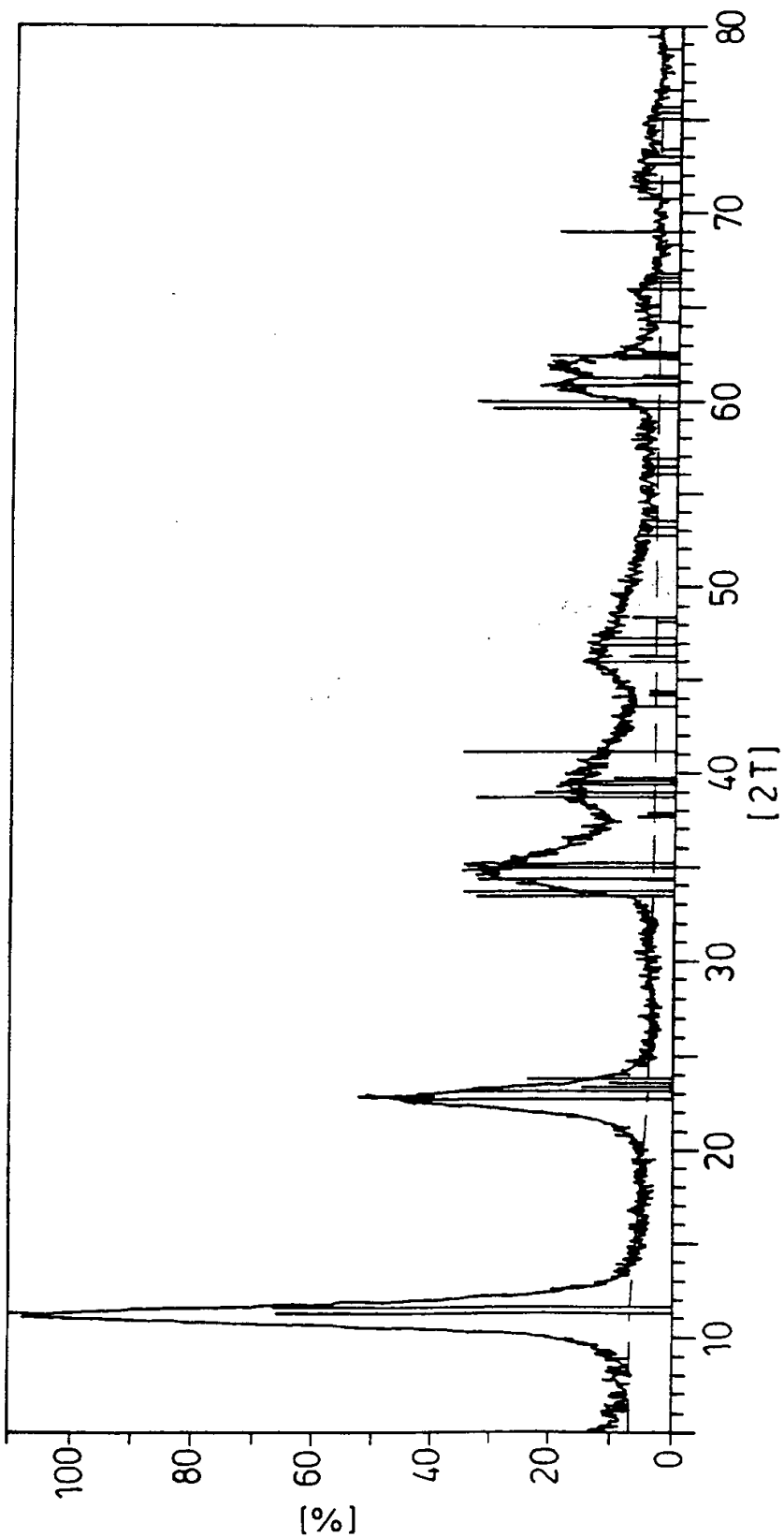


Fig. 4



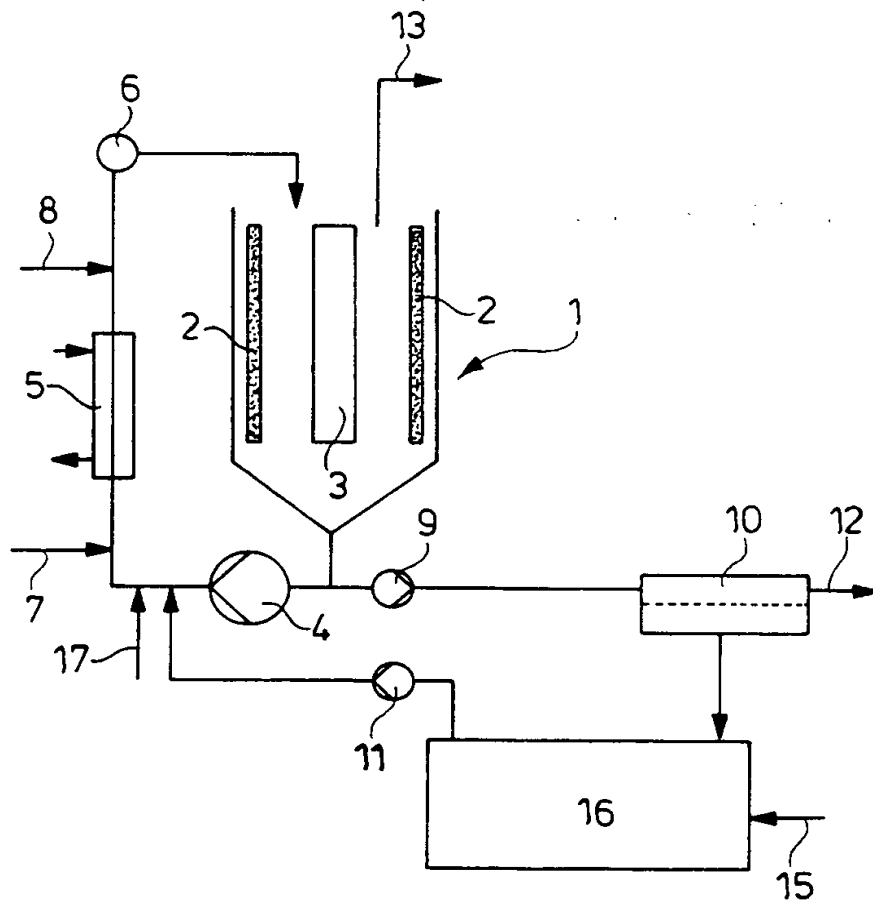
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 5

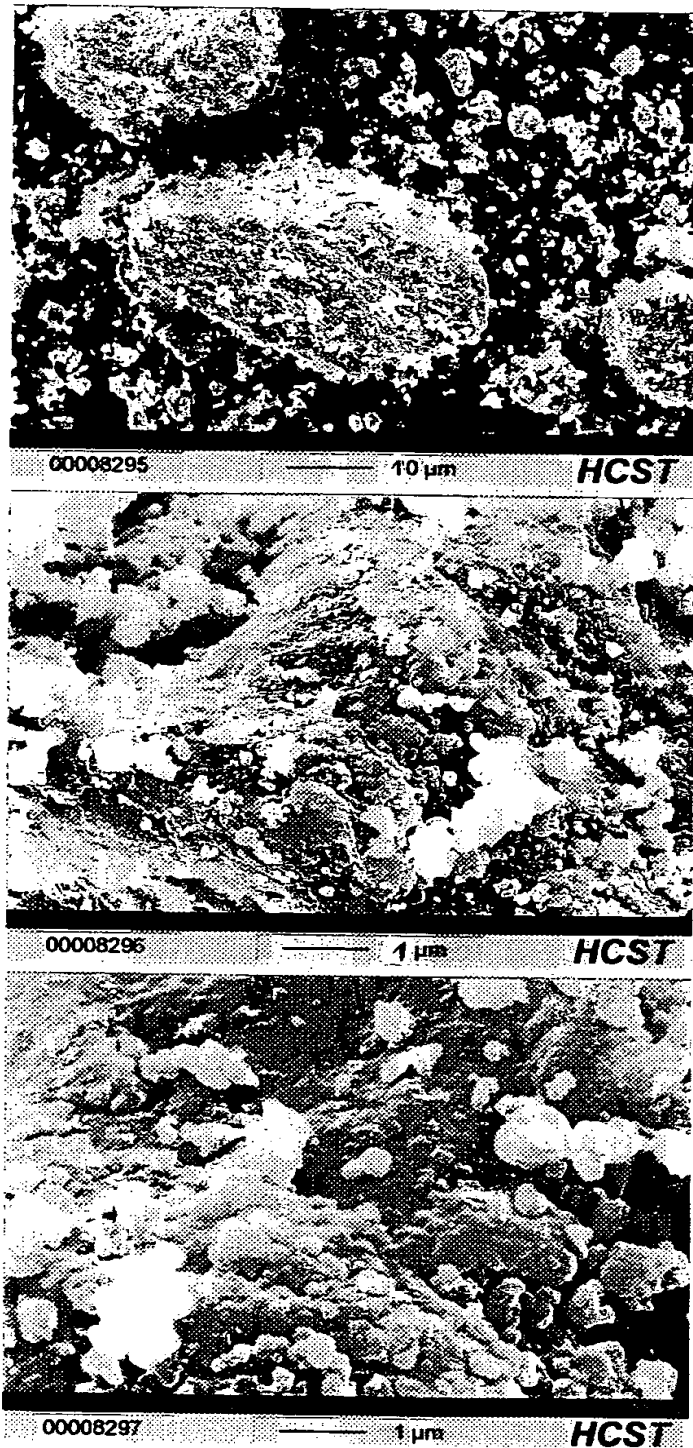


THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 6



THIS PAGE BLANK (USPTO)



a)

b)

c)

Fig. 7

ERSATZBLATT (REGEL 26)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01M4/52 C01G53/00 C01G53/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 390 677 A (CENTRE NAT ETD SPATIALES) 3 October 1990 (1990-10-03) claims 1-16	1,5,7, 9-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 5, 1998 Columbus, Ohio, US; abstract no. 54866, I. MATSUBARA, M. UEDA: "MANUFACTURE OF LITHIUM NICKEL OXIDE AND CATHODE ACTIVE MASS USING IT FOR SECONDARY LITHIUM BATTERY" XP002135820 abstract & JP 10 316431 A (FUJI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. JAPAN) 2 December 1998 (1998-12-02)	1-11
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2000

Date of mailing of the international search report

02/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09912

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 24, 15 June 1998 (1998-06-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 297106, TAKESHI, U., T. MAKINO, T. IIDA: "HIGH DENSITY NICKEL HYDROXIDE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY CATHODE ACTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE" XP002135821 abstract & JP 10 097856 A (TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K.K. JAPAN) 14 April 1998 (1998-04-14)	1-11
A	H. C. ZENG, Z.P. XU, M. QIAN: "SYNTHESIS OF NON-AL-CONTAINING HYDROTALCITE-LIKE COMPOUND MgO.3Co(II)0.6Co(III)0.2(OH)2(NO3)0.2*H2O" CHEM. MATER, vol. 10, 1998, pages 2277-2283, XP000776653 the whole document	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09912

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0390677 A	03-10-1990	FR 2645142 A AT 127432 T DE 69022092 D DE 69022092 T DK 390677 T ES 2019253 T GR 90300191 T	05-10-1990 15-09-1995 12-10-1995 18-04-1996 05-02-1996 16-12-1995 10-10-1991
JP 10316431 A	02-12-1998	NONE	
JP 10097856 A	14-04-1998	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RESEARCHERBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09912

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 H01M4/52 C01G53/00 C01G53/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 H01M C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 390 677 A (CENTRE NAT ETD SPATIALES) 3. Oktober 1990 (1990-10-03) Ansprüche 1-16	1,5,7, 9-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 5, 1998 Columbus, Ohio, US; abstract no. 54866, I. MATSUBARA, M. UEDA: "MANUFACTURE OF LITHIUM NICKEL OXIDE AND CATHODE ACTIVE MASS USING IT FOR SECONDARY LITHIUM BATTERY" XP002135820 Zusammenfassung & JP 10 316431 A (FUJI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. JAPAN) 2. Dezember 1998 (1998-12-02)	1-11
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. April 2000	02/05/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Siebel, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 24, 15. Juni 1998 (1998-06-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 297106, TAKESHI, U., T. MAKINO, T. IIDA: "HIGH DENSITY NICKEL HYDROXIDE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY CATHODE ACTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE" XP002135821 Zusammenfassung & JP 10 097856 A (TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K.K. JAPAN) 14. April 1998 (1998-04-14)</p>	1-11
A	<p>H. C. ZENG, Z.P. XU, M. QIAN: "SYNTHESIS OF NON-AL-CONTAINING HYDROTALCITE-LIKE COMPOUND Mg_{0.3}Co(II)_{0.6}Co(III)_{0.2}(OH)₂(NO₃)_{0.2}*H₂O" CHEM. MATER, Bd. 10, 1998, Seiten 2277-2283, XP000776653 das ganze Dokument</p>	1,10

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 99/09912

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0390677 A	03-10-1990	FR 2645142 A	05-10-1990
		AT 127432 T	15-09-1995
		DE 69022092 D	12-10-1995
		DE 69022092 T	18-04-1996
		DK 390677 T	05-02-1996
		ES 2019253 T	16-12-1995
		GR 90300191 T	10-10-1991
JP 10316431 A	02-12-1998	KEINE	
JP 10097856 A	14-04-1998	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts STA154-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/09912	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/12/1999
	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24/12/1998
Anmelder H.C. STARCK GMBH & CO. KG et al	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

wie vom Anmelder vorgeschlagen

keine der Abb.

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 H01M4/52 C01G53/00 C01G53/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 H01M C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 390 677 A (CENTRE NAT ETD SPATIALES) 3. Oktober 1990 (1990-10-03) Ansprüche 1-16	1, 5, 7, 9-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 5, 1998 Columbus, Ohio, US; abstract no. 54866, I. MATSUBARA, M. UEDA: "MANUFACTURE OF LITHIUM NICKEL OXIDE AND CATHODE ACTIVE MASS USING IT FOR SECONDARY LITHIUM BATTERY" XP002135820 Zusammenfassung & JP 10 316431 A (FUJI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. JAPAN) 2. Dezember 1998 (1998-12-02)	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. April 2000	02/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Siebel, E
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 24, 15. Juni 1998 (1998-06-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 297106, TAKESHI, U., T. MAKINO, T. IIDA: "HIGH DENSITY NICKEL HYDROXIDE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY CATHODE ACTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE" XP002135821 Zusammenfassung & JP 10 097856 A (TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K.K. JAPAN) 14. April 1998 (1998-04-14)</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1-11
A	<p>H. C. ZENG, Z.P. XU, M. QIAN: "SYNTHESIS OF NON-AL-CONTAINING HYDROTALCITE-LIKE COMPOUND Mg_{0.3}Co(II)_{0.6}Co(III)_{0.2}(OH)₂(NO₃)_{0.2}·H₂O" CHEM. MATER, Bd. 10, 1998, Seiten 2277-2283, XP000776653 das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09912

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0390677	A	03-10-1990	FR 2645142 A	05-10-1990
			AT 127432 T	15-09-1995
			DE 69022092 D	12-10-1995
			DE 69022092 T	18-04-1996
			DK 390677 T	05-02-1996
			ES 2019253 T	16-12-1995
			GR 90300191 T	10-10-1991
<hr/>				
JP 10316431	A	02-12-1998	NONE	
<hr/>				
JP 10097856	A	14-04-1998	NONE	
<hr/>				

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

09/868995
Translation

Applicant's or agent's file reference STA154-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09912	International filing date (day/month/year) 14 December 1999 (14.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/52		
Applicant H.C. STARCK GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

RECEIVED
SEP 25 2001
TC 1700

Date of submission of the demand 29 June 2000 (29.06.00)	Date of completion of this report 26 February 2001 (26.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09912

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1-21, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- the claims, Nos. 1-11, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- the drawings, sheets/fig 1/5-5/5, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages _____
- the claims, Nos. _____
- the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/09912

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	4, 6, 8	YES
	Claims	1-3, 5, 7, 9-11	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	4, 6, 8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1: EP-A-0 793 285.

Document D1 is cited in the present application.

Said document describes in Example 15 on page 6 a method for producing a cathode material for alkaline batteries, nickel sulfate, aluminum sulfate and cobalt (II) sulfate with a molar ratio of 8:1:1 being mixed and a mixed hydroxide being precipitated with sodium hydroxide and ammonia. Document D1 does not mention that the process should be conducted excluding air or under reducing conditions. Therefore, it can be assumed that the reaction takes place in the presence of atmospheric oxygen. Under these conditions, freshly precipitated co(II) hydroxide is partially oxidized to co(III) hydroxide. This applies all the more since the presence of ammonia ions promotes the formation of trivalent cobalt. In this connection, reference is made to the present Example 6 where there is again no additional oxygen input. It can be assumed that when air is admitted, a cobalt oxidation degree of over 1% is attained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/09912

The subject matter of Claims 1-3, 5, 7, and 9-11 is therefore not novel vis-à-vis D1, the requirements of PCT Article 33(2) being unfulfilled.

The additional features of Claims 4, 6, and 8 pertain to features that do not contribute to the solution of the problem presented by the application. Instead, they pertain to customary variations of known parameters and therefore can not involve an inventive step.

Accordingly, Claims 4, 6, and do not satisfy the requirements of PCT Article 33(3).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/09912

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The abbreviation "Se" represents the element selenium. The use of this abbreviation in Claim 1 for the term rare-earth elements therefore leads to a lack of clarity (PCT Article 6).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 28 FEB 2001

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts STA154-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09912	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 24/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M4/52		
Anmelder H.C. STARCK GMBH & CO. KG et al		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 29/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 26.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hammerstein, G Tel. Nr. +49 89 2399 8175 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/5-5/5 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09912

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	4,6,8
	Nein: Ansprüche	1-3,5,7,9-11
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	4,6,8
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: EP-A-0793285.

D1 wird in der vorliegenden Anmeldung zitiert.

Es beschreibt in Beispiel 15 auf Seite 6 ein Verfahren zur Herstellung eines Kathodenmaterials für alkalische Batterien, wobei Nickelsulfat, Aluminiumsulfat und Cobalt(II)sulfat im Molverhältnis 8:1:1 gemischt werden und mit Natriumhydroxid und Ammoniak ein gemischtes Hydroxid ausgefällt wird. D1 erwähnt nicht, daß unter Luftausschluß oder unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet werden soll. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die Reaktion in Anwesenheit von Luftsauerstoff abläuft. Unter diesen Bedingungen wird frisch gefälltes Co(II)hydroxid teilweise zu Co(III)hydroxid oxidiert. Dies gilt umso mehr, da die Anwesenheit von Ammoniumionen die Bildung von dreiwertigem Cobalt begünstigt. In diesem Zusammenhang wird auf Beispiel 6 der vorliegenden Anmeldung verwiesen, wo ebenfalls ohne zusätzlichen Sauerstoffeintrag gearbeitet wird. Es kann davon ausgegangen werden, daß unter Luftzutritt ein Oxidationsgrad von Cobalt über 1 % erreicht wird.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-3, 5, 7 und 9-11 ist daher nicht neu gegenüber D1, die Anforderungen des Artikels 33(2) PCT werden nicht erfüllt.

Die zusätzlichen Merkmale der Ansprüche 4, 6 und 8 betreffen Merkmale, die keinen Beitrag zur Lösung des der Anmeldung zugrundeliegenden Problems leisten. Sie betreffen stattdessen übliche Variationen bekannter Parameter und können daher erfinderische Tätigkeit nicht begründen.

Die Ansprüche 4, 6, und 8 genügen daher nicht den Erfordernissen des Artikels 33(3) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Die Abkürzung "Se" steht für das Element Selen. Die Verwendung dieser Abkürzung in Anspruch 1 für den Begriff Seltenerdmetalle führt deshalb zur Unklarheit, Artikel 6 PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)